

Corrigé N° 10 — Semaine du 18 novembre 2024
Thermodynamique/Equilibre/Diagramme de phases

1. Vrai ou faux ?

- | | Vrai | Faux |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Une réaction chimique se produit dans le sens direct si le quotient réactionnel est supérieur à la constante d'équilibre.
<i>Faux : il faut que le quotient réactionnel soit inférieur à la constante d'équilibre pour évoluer vers la formation de produits.. on peut aussi évaluer $\Delta G_r = RT\ln(Q/K)$. Si $Q > K$, $\Delta G_r > 0$, évolution vers la formation de réactifs.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| b. Une réaction à l'état d'équilibre est toujours caractérisée par un $\Delta G_r < 0$ entre deux états d'avancement de la réaction.
<i>Faux : à l'équilibre, $\Delta G_r = 0$, on est au minimum de G_r.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| c. Plus la variation d'enthalpie libre d'une réaction (ΔG_r^0) est négative, plus la constante d'équilibre est grande. <i>Vrai : Car à l'équilibre $\Delta G_r^0 = -RT\ln K$ et donc $K = \exp(-\Delta G_r^0/RT)$. On constate donc que plus ΔG_r^0 est négative, plus la constante d'équilibre est grande.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. Quelque soit le nombre de constituants, la solidification d'un système se fait toujours à une seule température d'équilibre.
<i>Faux : pour les systèmes binaires, la solidification se fait sur une gamme de températures, c'est à dire une zone biphasée Liquide-solide qui a un degré de liberté 1 ($NDL=1+NC-NP=1+2-2 = 1$, en considérant la pression déjà fixée). La température n'est donc pas fixée et peut varier.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| e. Le mélange sel et eau à température ambiante est toujours un système à deux constituants mais une seule phase liquide.
<i>Faux : Il n'y a pas toujours une seule phase liquide, si on met trop de sel, au delà de la limite de solubilité du sel dans l'eau, on a la coexistence d'une phase liquide et d'une phase solide formée par le sel non dissout.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| f. Lorsqu'un constituant est à l'équilibre dans différentes phases (liquide, solides..), son potentiel chimique dans ses différentes phases est le même. <i>Vrai : c'est bien la condition d'équilibre : une différence de potentiel chimique impliquerait une transformation d'un matériau d'une phase dans l'autre pour équilibrer ce potentiel, ce qui ne serait pas l'équilibre.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

Vrai Faux

- g. Un système binaire avec deux constituants complètement miscibles solidifie sur un intervalle de température compris entre les températures de fusion des constituants purs.

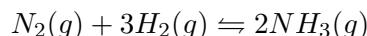
Vrai : voir le diagramme donné dans le cours, deux matériaux miscibles ont un intervalle de solidification (zone biphasée Liquide-Solide) entre les deux températures de fusion des constituants purs.

- h. Si on met 40% d'éthanol dans le liquide lave-glace de la voiture, on devrait être ok pour nettoyer le pare-brise même si la température extérieure descend à -20°C (voir le diagramme eau-éthanol dans le cours). *voir le slide du cours, diagramme de phase eau-éthanol, c'est bien pour cela qu'il y a toujours de l'alcool dans le lave-vitre, mais on tend plutôt à mettre de l'alcool dénaturé ou du méthanol pour que l'on ne soit pas tenté de le consommer...*

2. Equilibre Chimique

L'ammoniac gazeux est formé à partir des gaz diazote et dihydrogène. Il est très utilisé pour la production d'engrais, mais aussi comme réfrigérant dans le secteur du froid industriel.

- a. Ecrire la réaction chimique de formation de l'ammoniac.



- b. La constante d'équilibre pour cette réaction est $K=782.9$. Quelle est alors l'enthalpie libre standard aux conditions standards et à 25°C pour cette réaction ? Est ce que la formation de $NH_3(g)$ est spontanée ?

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K = -8.31J/Kmol \cdot 298K \cdot \ln(783.9) = -16.5kJ/mol$$

$\Delta G_r^0 < 0$ donc la réaction est spontanée. A noter que j'avais oublié de préciser dans l'énoncé que cette constante de réaction était donnée pour la formation d'une mole d'ammoniac. La constante de réaction pour celle qui est écrite ci-dessus avec la formation de 2 moles serait donc le carré de la constante précédente, car on aurait $K_{pour\ 2\ moles} = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$, alors que $K_{pour\ 1\ mole} = \frac{[NH_3]}{[H_2]^{3/2}[N_2]^{1/2}}$. Cela sera important pour la question suivante.

- c. Quelles conditions de température et de pression préconisez-vous pour la fabrication industrielle d'ammoniac à partir de N_2 et H_2 ? Les entropies molaires S_0 à 25°C des composés purs NH_3 , N_2 et H_2 sont

respectivement 192.5J/Kmol , 191.6J/Kmol et 130.7J/Kmol . Indice : Pour cela, il faut évaluer si la réaction est exothermique ou non, et si on a formation de moles de gaz en plus ou non. Pour évaluer l'influence de la température sur l'équilibre on doit d'abord calculer l'enthalpie standard de réaction par $\Delta H_r^0 = \Delta G_r^0 + T \Delta S_r^0$. On a la variation d'enthalpie libre standard donnée ci-dessus, il faut calculer la différence d'entropie libre standard à partir des valeurs données ici :

$$\Delta S_r^0 = S^0(NH_3) - \frac{1}{2}S^0(N_2) - \frac{3}{2}S^0(H_2) = -99.4\text{J/Kmol}$$

Donc $\Delta H_r^0 = -16500 + 298 \cdot (-99.4) = -46.1\text{kJ/mol}$. D'après le signe on voit que la formation d'ammoniac est exothermique. Donc la formation sera favorisée par une température la plus basse possible, qui fera bouger l'équilibre vers la droite. L'influence de la pression est obtenue en regardant que la réaction s'accompagne d'une diminution de volume, puisque l'on passe de 4 moles de gaz vers 2 moles de gaz. Une augmentation de pression sera donc favorable à cette réaction. En pratique il y a plusieurs façons de produire l'ammoniac mais cela implique toujours des pressions de 200 jusqu'à 1000 atmosphères, et des températures de l'ordre de 400 à 500°C, donc il semble qu'il soit bien plus avantageux de jouer sur la pression que de baisser la température (peut être pour des raisons de cinétique de réaction...). La production mondiale d'ammoniac est de l'ordre de 140 millions de tonnes par an, donc pas mal de chimistes se sont penchés sur la question....

3. Le principe de Le Chatelier

On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse : $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$

- Donnez l'expression de la constante d'équilibre en fonction des activités des produits et réactifs, en prenant l'hypothèse que l'activité chimique des gaz peut être écrit comme leur concentration dans le mélange.
$$K = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$
- Comment évolue le système si la pression totale est diminuée ? Dans cette réaction, le nombre de molécules de gaz est différent du côté des réactifs et des produits. Si la pression totale est diminuée, le système va s'opposer à cette diminution de pression en évoluant dans le sens de l'augmentation du nombre de molécules gazeuses. L'équilibre se déplace donc dans le sens direct (de la gauche vers la droite).
- La constante d'équilibre de cette réaction à 250°C est $K = 0.042\text{mol/L}$. Si je considère un récipient de 5 litres, dans lequel j'ai initialement placé 1 mole de $PCl_5(g)$ et 0.5 mole de $Cl_2(g)$, quelle sera la quantité de $PCl_5(g)$ restant une fois l'équilibre atteint ? Pour cela, posez que

à l'équilibre, x est le nombre de moles de réactifs qui s'est transformée, et écrivez la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre. Si x moles de réactifs se sont transformés, alors il reste $1-x$ moles de $PCl_5(g)$ dans 5 litres, donc la concentration est $(1-x)/5$, et il s'est formé 1 fois x moles de $PCl_3(g)$ et $(0.5+x)$ moles de $Cl_2(g)$. On peut donc écrire que :

$$K = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{(x/5)(0.5+x)/5}{(1-x)/5} = 0.042$$

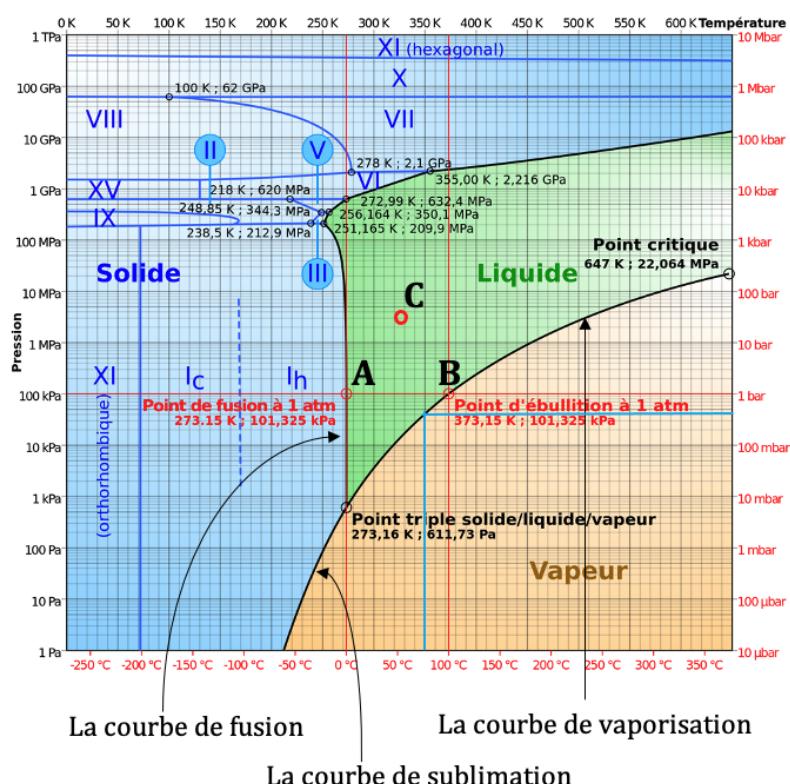
Cela donne une équation à résoudre, du deuxième degré :

$$x^2 + (0.5 + 5K)x - 5K = 0$$

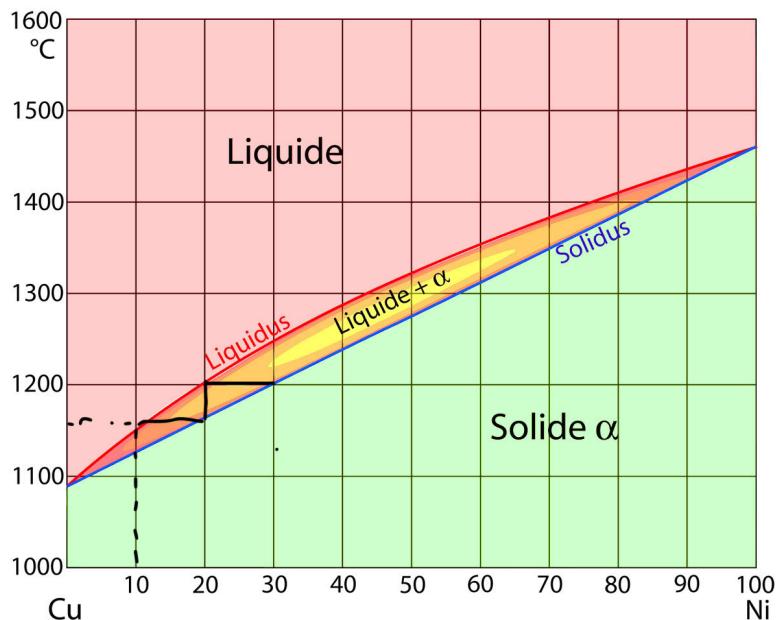
Et donc on en déduit que $x = \frac{-(0.5+5K)+\sqrt{(0.5+5K)^2+4*5*K}}{2} = 0.224$ (on ne prend que la racine positive). Il reste donc à l'équilibre, 0.77 moles de réactifs .

4. Diagramme de phases de l'eau pure

Le diagramme de phase de l'eau est donné ci-dessous.

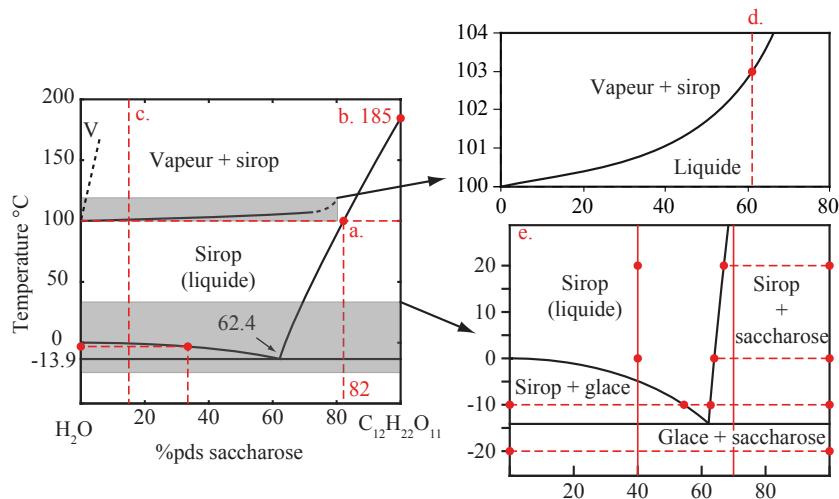


- a. Indiquez dans le diagramme où se trouve le point triple, le point critique, la courbe de vaporisation, la courbe de fusion et de sublimation. *Voir diagramme.*
 - b. Dans quelles conditions les 3 phases, solide, liquide et gaz sont-elles présentes en même temps? *Elles sont présentes à -0.01°C et 6.11 mbars*
 - c. Comment s'appelle les points A et B indiqués dans le diagramme? Quelles sont les variances possibles? Expliquer la réponse. *Le point A est le point de fusion (solide et liquide en équilibre) à 1atm, et le point B le point de d'ébullition (liquide et gaz en équilibre). Selon la règle des phases ($C = 1$ composant est H_2O , $P = 2$, deux phases en même temps) il y a seulement une variance $V = 1$. C'est-à-dire que si on change la température on doit aussi changer la pression pour rester sur la courbe de fusion. On peut choisir seulement une variable, l'autre est automatiquement fixée.*
 - d. Quelle variance a-t-on au point C? Expliquer la réponse. *Le point C est situé dans la phase liquide. Avec $C = 1$ (l'eau) et $P = 1$ (phase liquide) on a la variance $V = 2$. Donc la température et la pression peuvent changer indépendamment sans changer la phase.*
 - e. A quelle température faut-il chauffer l'eau si l'on veut faire du thé au sommet du Mont Blanc (altitude 4810m, pression 546hPa)? *546 hPa cela fait environ 500mbar, on trouve sur le diagramme que l'eau bout à environ 80°C .*
 - f. (facultatif) Combien de sortes de phases solides de glace peut-on trouver? *on voit qu'il y a 13 types de glace.*
5. **A la découverte des diagrammes de phases binaires pour des phases solides totalement miscibles**
- La figure ci-dessous montre le diagramme de phase Cuivre Nickel (en fraction molaire de Ni), ces deux éléments sont totalement miscibles à l'état solide et forment une phase cristallographique que l'on appelle α .



- Quelle est la température de fusion du Cuivre pur et du Nickel pur ?
La température de fusion du Cuivre pur est 1084°C et du Nickel pur est 1453°C, on peut les trouver en regardant les 2 axes verticaux Cu pur (0%Ni) et 100% Ni.
- Identifier les courbes de liquidus et de solidus, que signifient-elles ?
Les courbes de liquidus et de solidus sont sur le dessin, elles correspondent respectivement, si on prend une composition donnée et que l'on refroidit à partir du liquide au point d'apparition d'un peu de solide dans le liquide, et au point de disparition de la dernière goutte de liquide avant solidification totale.
- Un mélange liquide de Cuivre et de Nickel commence à solidifier à 1200°C, comme montré sur la figure. Quelle est la composition moyenne de cet alliage ? Quelle est la composition du premier petit morceau de solide qui se forme à cette température là ? Quelle est la température qui correspond à la fin de la solidification de cet alliage, si on refroidit depuis 1200°C ? Et la composition de la dernière goutte de liquide à la fin de la plage de température de solidification ?
Le mélange liquide de Cuivre et de Nickel commence à solidifier à 1200°C. La composition du mélange est donc 20% de Ni, à voir sur la figure directement, et celle du premier morceau de solide qui apparaît est de 30% de Ni. La température de fin de solidification de cet alliage est de 1160 environ, et la composition de la dernière goutte qui disparaît est de 10% de Ni environ, selon lecture sur le diagramme.

6. Diagramme de phases eau-sucre



Voici le diagramme de phases eau-saccharose (sucre) donné ci-dessus. A l'aide de ce diagramme, répondez aux questions suivantes.

- Combien de sachets de sucre de 5 g peut-on dissoudre dans une tasse de thé de 3 dl à $100^{\circ}C$? On lit sur le diagramme de phases que la solubilité maximale de sucre dans l'eau à $100^{\circ}C$ est $C_{sucre} = 82\%$ pds. La définition de la concentration est :

$$C_{sucre} = \frac{m_{sucre}}{m_{eau} + m_{sucre}}$$

On sort alors :

$$m_{sucre} = \frac{C_{sucre} \cdot m_{eau}}{(1 - C_{sucre})} = 1367 \text{ g}$$

Puisqu'un sachet contient 5 g de sucre, on constate qu'on peut dissoudre plus de 273 sachets dans 3 dl d'eau chaude. Il faudra toutefois changer de contenant, puisque les 1.767 kg de sirop concentré obtenus correspondent à un volume de 1.261 environ ($\rho \approx 1.4 \text{ kg l}^{-1}$).

- Quelle est la température de fusion du sucre ? La température de fusion du sucre se lit directement à $185^{\circ}C$.
- On peut produire du vin doux en pratiquant la technique du vin de glace, qui consiste à attendre un jour de gel pour récolter le raisin et de le presser quand il est encore gelé. Expliquez pourquoi cette technique donne un vin plus sucré que si on le récolte avant les premières gelées (on prendra l'hypothèse qu'un grain de raisin est composé principalement d'eau et de 15%pds (pds signifie en poids) de sucre).

Un grain de raisin contient environ 15%pds de sucre. Selon le diagramme de phases, à une telle concentration et à une température de quelques degrés en dessous de zéro, le grain se trouve dans un état biphasé *Sirop + glace*, avec un sirop concentré à plus de 30%pds et de la glace pure. En pressant le raisin congelé, le vigneron élimine une partie de l'eau qu'il contient et obtient un moût plus concentré.

- d. Au Canada, le sirop d'érable ne peut être mis en vente légalement que s'il a une densité d'au moins 66% pds. Un producteur constate que son sirop bout à 103°. Peut-il le vendre ?

Sur la partie agrandie du diagramme de phase, on lit sur la courbe d'équilibre *Liquide — Vapeur + sirop* qu'un sirop qui bout à 103°C a une composition d'environ 62%pds, soit bien en dessous de la limite autorisée.

- e. On prépare deux sorbets, l'un avec 40% pds de sucre et l'autre avec 70% pds. Décrivez leur structure à 20°, 0°, -10° et -15°.

À 20°C, le sorbet à 40%pds est un sirop, tout comme à 0°C. Un peu en dessous de 0°C, de la glace pure se forme (de petits cristaux si le sorbet est bien brassé) de la même façon que dans les grains de raisins. Au fur et à mesure que la température diminue, le sirop se concentre en suivant la ligne d'équilibre *Sirop + glace — sirop*, jusqu'à environ 55%pds à -10°C. Il évolue de la même façon jusqu'à la température eutectique (-13.9°C), où le sirop restant (à 64%pds) se solidifie sous la forme de glace et de sucre.

Quant au sorbet à 70%pds, il est biphasé à 20°C (tout le sucre n'est pas dissout). En diminuant la température, la structure ne change pas vraiment : la solubilité du sucre diminue juste quelque peu. Le sirop est donc un peu moins concentré et il y a de plus en plus de sucre cristallisé. Lorsque la température eutectique (-13.9°C) est atteinte, le sirop restant (à 64%pds) se solidifie sous la forme de glace et de sucre, et la structure n'évolue plus à de plus basses températures.